

10/526205

PCT/JP 2004/006099

27. 4. 2004

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年11月25日
Date of Application:

出願番号 特願2003-393356
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP 2003-393356]

出願人 吉田 英夫
Applicant(s):

REC'D 01 JUL 2004

WIPO

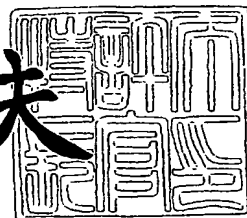
PCT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 6月 4日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



Best Available Copy

出証番号 出証特2004-3048215

【書類名】 特許願
【整理番号】 P031125A
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿
【国際特許分類】 B01J 37/00
【発明者】
 【住所又は居所】 埼玉県所沢市松が丘 2-9-2
 【氏名】 吉田 英夫
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都東村山市久米川 5-33-4
 株式会社 ワイピーシステム 内
 【氏名】 阿部 健太郎
【特許出願人】
 【識別番号】 500398289
 【氏名又は名称】 吉田 英夫
【代理人】
 【識別番号】 100085110
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 千 明 武
 【電話番号】 03-3980-1636
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 004743
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

被処理部材の酸化皮膜を触媒物質を含む触媒担持溶液に接触し、前記酸化皮膜表面に触媒を担持させる触媒の担持方法において、前記触媒担持溶液を、触媒物質を含む炭酸水で形成したことを特徴とする触媒の担持方法。

【請求項 2】

前記触媒担持を高圧下で行なう請求項 1 記載の触媒の担持方法。

【請求項 3】

前記炭酸水を高圧炭酸水とした請求項 1 記載の触媒の担持方法。

【請求項 4】

前記高圧の触媒担持溶液を降圧して炭酸水と触媒物質に分離し、これらから二酸化炭素と触媒物質とを回収する請求項 1 記載の触媒の担持方法。

【請求項 5】

前記炭酸水から分離した水を排水可能にする請求項 1 記載の触媒の担持方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】触媒の担持方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、例えばアルマイト表面の触媒担持に好適で、安価な素材で触媒担持溶液を作製でき、母材を侵食することなく安全かつ確実に、しかも高精度かつ効率良く触媒担持できるとともに、触媒担持に供した触媒物質や触媒溶液を回収し、それらの再利用を図れるようにした触媒の担持方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、自動車の排出ガスの浄化や臭気物質の捕獲手段として、被浄化ガスが流入する反応室の器壁をアルマイト処理し、そのアルマイト表面に触媒を担持させた、アルマイト触媒反応器が知られ、その触媒として、白金族金属およびその合金、金、パラジウム等の金属触媒が使用されている（例えば、特許文献1～3）。

【0003】

このうち、パラジウムは塩化パラジウムから生成され、触媒効果が高いため良く使用されるが、水への溶解度が低く、また水溶液中では水和物を形成するため、触媒担持能力が低下する問題がある。

このため、パラジウムを通常はアセトンやエタノール等の有機溶媒に溶解して、触媒担持するため、触媒担持溶液が高価になり、また塩化パラジウムを塩酸等の酸性溶液に溶解して、アルマイトに担持させる際、アルマイトを侵食してしまう等の問題があつて採用できない。

【0004】

【特許文献1】特開平10-80622号公報

【特許文献2】特開平10-73226号公報

【特許文献3】特開平10-73227号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明はこのような問題を解決し、例えばアルマイト表面の触媒担持に好適で、安価な素材で触媒担持溶液を作製でき、母材を侵食することなく安全かつ確実に、しかも高精度かつ効率良く触媒担持できるとともに、触媒担持に供した触媒物質や触媒溶液を回収し、それらの再利用を図れるようにした触媒の担持方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

請求項1の発明は、被処理部材の酸化皮膜を触媒物質を含む触媒担持溶液に接触し、前記酸化皮膜表面に触媒を担持させる触媒の担持方法において、前記触媒担持溶液を、触媒物質を含む炭酸水で形成し、前記触媒担持溶液を、安価な素材である水に二酸化炭素を溶解して得られる炭酸水で作製し、これを容易かつ安価に作製し得るとともに、所定の酸性濃度に調製した炭酸水に触媒物質を安価かつ容易に溶解し、従来のように触媒物質を高価なアセトンやメタノール等の有機溶媒に溶解させる不合理を解消し、かつ前記炭酸水によって酸化皮膜の侵食を防止し、安全かつ確実に触媒担持し得るようにしている。

【0007】

請求項2の発明は、前記触媒担持を高圧下で行ない、触媒物質を酸化皮膜に高効率に浸透させ、触媒担持を高精度かつ能率良く行なわせ、触媒担持の品質の向上と生産性の向上を図るようにしている。

請求項3の発明は、前記炭酸水を高圧炭酸水とし、触媒担持溶液を所定の酸性濃度に速やかに調製し得るとともに、前記触媒担持の高圧環境を高圧炭酸水で形成することで、例えば超臨界二酸化炭素のみの高圧環境設定に比べ、比較的簡単に環境設定し得るようにしている。

【0008】

請求項4の発明は、前記高圧の触媒担持溶液を降圧して炭酸水と触媒物質に分離し、これらから二酸化炭素と触媒物質とを回収するようにして、二酸化炭素と触媒物質との有効利用を図り、その合理化と生産性の向上を図るようにしている。

請求項5の発明は、前記炭酸水から分離した水を排水可能にし、中和設備などの特別な排水設備を要することなく、かつ環境汚染を心配することなく排水可能にしている。

【発明の効果】

【0009】

請求項1の発明は、触媒担持溶液を、触媒物質を含む炭酸水で形成するから、前記触媒担持溶液を、安価な素材である水に二酸化炭素を溶解して得られる炭酸水で作製でき、これを容易かつ安価に作製できるとともに、所定の酸性濃度に調製した炭酸水に触媒物質を安価かつ容易に溶解でき、従来のように触媒物質を高価なアセトンやメタノール等の有機溶媒に溶解させる不合理を解消し、かつ前記炭酸水によって酸化皮膜の侵食を防止して、安全かつ確実に触媒担持することができる。

【0010】

請求項2の発明は、前記触媒担持を高圧下で行なうから、触媒物質を酸化皮膜に高効率に浸透させ、触媒担持を高精度かつ能率良く行なうことができ、触媒担持の品質の向上と生産性の向上を図ることができる。

請求項3の発明は、前記炭酸水を高圧炭酸水としたから、触媒担持溶液を所定の酸性濃度に速やかに調製できるとともに、前記触媒担持の高圧環境を高圧炭酸水で形成することによって、例えば超臨界二酸化炭素のみの高圧環境設定に比べ、比較的簡単に環境設定できる効果がある。

【0011】

請求項4の発明は、前記高圧の触媒担持溶液を降圧して炭酸水と触媒物質に分離し、これらから二酸化炭素と触媒物質とを回収するようにしたから、二酸化炭素と触媒物質との有効利用を図れ、その合理化と生産性の向上を図ることができる。

請求項5の発明は、前記炭酸水から分離した水を排水可能にしたから、中和設備などの特別な排水設備を要することなく、かつ環境汚染を心配することなく排水することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

以下、本発明を被処理部材であるアルミニウムの表面に、陽極酸化によってアルマイトを形成し、そのアルマイト表面に金属触媒であるパラジウムを担持する、図示の実施形態について説明すると、図1乃至図4において1は酸化皮膜形成装置を構成するステンレス鋼製の有底の電解槽で、その内面を塩化ビニル等でライニングしており、その上側に蓋体2が着脱可能に取り付けられ、電解槽1と蓋体2とで圧力容器を構成している。

【0013】

前記電解槽1の上部周面に、水道水または蒸留水等の給水源3に連通する給水管4が接続され、該管4に開閉弁5が介挿されている。また、電解槽1の下部周面にガス導管6が接続され、該導管6の一端が高圧の二酸化炭素を収容したガス容器7に連通している。

図中、8、9はガス導管6に介挿した加圧ポンプと開閉弁、10は電解槽1の周面に装着したヒータである。

【0014】

実施形態では、前記加圧ポンプ8を介して、前記二酸化炭素を大気圧以上から超臨界圧7.4MPa以上に加圧可能にされ、その所定圧の二酸化炭素を電解槽1へ供給し、これに前記給水管4からの水を溶解させて、電解液11である炭酸水(H_2CO_3)を生成可能にしている。

【0015】

前記電解槽1の上部に、アルミニウム板からなる被処理部材12と、鉛板等の陰極部材13が吊り下げられ、これらは電源装置14の正極と負極に接続されていて、これらが前

記電解液 11 中に浸漬可能にされている。図中、15 は電解槽 1 の底部に収容したスターラ等の攪拌子である。

【0016】

前記電解槽 1 の近接位置に圧力容器である貯留タンク 16 が設置され、該タンク 16 は前記電解槽 1 と同形かつ同大に構成され、その上部に蓋体 17 が着脱可能に取り付けられ、その周面にヒータ 18 が装着されている。

前記電解槽 1 と貯留タンク 16 の下部に連通管 19 が接続され、該管 19 に開閉弁 20 が介挿されている。

【0017】

前記貯留タンク 16 の上下部周面にリターンパイプ 21, 22 が接続され、それらの他端部が前記加圧ポンプ 8 と電解槽 1 の上部に接続され、該タンク 16 で分解した水と二酸化炭素をそれぞれ還流可能にしている。

図中、23, 24 と 25, 26 は、リターンパイプ 21, 22 に介挿したフィルタと開閉弁、27, 28 は電解槽 1 と貯留タンク 16 の底部に接続した排出管で、それぞれ下水道に連通しており、これらの排出管 27, 28 に開閉弁 29, 30 が介挿されている。

【0018】

31 は被処理部材 12 の陽極酸化処理後、触媒担持処理前に電解槽 1 に収容した触媒担持溶液で、実施形態では触媒生成物である塩化パラジウム (PdCl_2) の水溶液を使用しており、該触媒担持溶液 31 と一緒に蒸留水 32 を電解槽 1 に収容している。

33 は触媒担持処理中、前記触媒担持溶液 31 と蒸留水 32 を収容した電解槽 1 に高圧二酸化炭素を供給して形成した高圧炭酸水で、実施形態では 10 MPa、80℃に形成している。

【0019】

このように構成した酸化皮膜生成装置を兼ねる触媒担持装置によって、被処理部材 12 に触媒を担持する場合は、先ず被処理部材 12 の表面を陽極酸化する。

すなわち、被処理部材 12 を予め脱脂および洗浄し、これを陰極部材 13 と共に電解槽 1 の上部に吊り下げ、これらを電源装置 14 に接続し、蓋体 2 を装着する。

この後、給水源 3 から電解槽 1 へ水を供給し、該水中に被処理部材 12 と陰極部材 13 とを浸漬したところで、ガス容器 7 から二酸化炭素を電解槽 1 へ供給し、該二酸化炭素が水に溶解して、電解液 11 である炭酸水を形成する。この状況は図 1 のようである。

【0020】

その際、加圧ポンプ 8 を介して前記二酸化炭素を少なくとも大気圧以上に加圧し、またヒータ 10 を介して前記水を 30℃～40℃に加熱し、同時に攪拌子 15 を作動して電解液 11 を攪拌し、その酸性濃度と温度分布を一様化する。

そして、電解液 11 の酸性濃度を陽極酸化皮膜形成に十分な PH 3～4 に形成したところで、被処理部材 12 に正電流を通電し、被処理部材 12 を電解液 11 と酸化反応させ、その素地表面に陽極酸化皮膜を形成する。

【0021】

被処理部材 12 に陽極酸化皮膜を形成後、例えば開閉弁 20 を開弁し、電解槽 1 内の電解液 11 を貯留タンク 16 へ移動し、前記使用後の電解液 11 を貯留タンク 16 に一時的に貯留するとともに、電解槽 1 の内部を降圧かつ空状態にする。

この場合、開閉弁 20 の代わりに開閉弁 29 を開弁し、処理後の電解液 11 を下水へ排水することも可能である。そのようにしても、開閉弁 29 を開弁によって電解液 11 の圧力が低下し、水に対する二酸化炭素の溶解度が低下し、その酸性濃度が低下するから、排水による環境汚染等の心配がなく、特別な中和設備を要することなく処理できる。

【0022】

この後、被処理部材 12 と陰極部材 13 とを電源装置 14 から切り離し、これらを電解槽 1 から一旦回収し、電解槽 1 を水洗い等で清浄し乾燥後、該電解槽 1 に、触媒物質生成源である塩化パラジウム (PdCl_2) の水溶液からなる所定量の触媒担持溶液 31 を収容する。

そして、蓋体 2 を装着し、電解槽 1 の上部に酸化皮膜形成後の被処理部材 1 2 を、電源装置 1 4 から切り離して吊り下げる。

【0023】

この状況の下で給水源 3 から蒸留水 3 2 を電解槽 1 に供給し、該蒸留水 3 2 に触媒担持溶液 3 1 を混合するとともに、該蒸留水 3 2 中に前記被処理部材 1 2 を浸漬する。

この状況は図 2 のようである。

【0024】

この状況の下でガス容器 7 から二酸化炭素を電解槽 1 へ供給し、またヒータ 1 0 を加熱して、前記二酸化炭素を蒸留水 3 2 に溶解し、電解槽 1 内に PH 3 程度の高圧炭酸水 3 3 を生成する。

この場合、例えば前記貯留タンク 1 6 内の電解液 1 1 をヒータ 1 8 で加熱し、該電解液 1 1 を二酸化炭素と水に分解し、該二酸化炭素と水をリターンパイプ 2 1, 2 2 を介して加圧ポンプ 8 と電解槽 1 へ還流し、前記二酸化炭素を加圧ポンプ 8 で加圧して電解槽 1 へ供給すれば、それらの再利用を図れ、そのようにして貯留タンク 1 6 を空状態にする。

【0025】

このように実施形態では、高圧の二酸化炭素を蒸留水 3 2 に溶解しているから、二酸化炭素の溶解度を大きく確保でき、所定濃度の炭酸水を速やかに得られ、この高圧炭酸水 3 3 に塩化パラジウムが速やかに溶解して、触媒物質であるパラジウムによる触媒担持を行なう。

この状況は図 3 のようで、実施形態では電解槽 1 内を 1 0 MP a、8 0 ℃に設定し、この状況の下で被処理部材 1 2 を高圧炭酸水 3 3 に 1 2 時間浸漬し、酸化皮膜上にパラジウムを触媒担持した。

【0026】

このように、本発明は塩化パラジウムを高圧炭酸水 3 3 に溶解し、従来のように塩化パラジウムをアセトンやエタノール等の有機溶媒に溶解して触媒担持する不合理がないから、これを容易かつ安価に行なえ、前記触媒担持の生産性を向上できる。

しかも、前記炭酸水に酸化皮膜形成後の被処理部材 1 2 を浸漬しても、酸化皮膜が侵食される心配がないから、前記触媒担持を安全に行なえる。

その際、被処理部材 1 2 の酸化皮膜は、高圧炭酸水 3 3 に長時間浸漬されて水和物が形成され、該水和物が酸化皮膜の細孔を閉塞して封孔処理し、または封孔処理と同様な作用を行なう。

【0027】

一方、本発明は、触媒担持を高圧下で行なっているから、触媒物質が酸化皮膜に高効率に浸透し、触媒担持を高精度かつ能率良く行なえ、触媒担持の品質の向上と生産性の向上を図れる。

また、本発明は、前記炭酸水を高圧炭酸水としているから、触媒担持溶液を所定の酸性濃度に速やかに調製できるとともに、前記触媒担持の高圧環境を高圧炭酸水で形成することで、例えば超臨界二酸化炭素のみの高圧環境設定に比べ、比較的簡単に環境設定できる

【0028】

この場合、前記炭酸水には塩化パラジウムに由来する Pd^{2+} や Cl^- の他に、炭酸水に由来する H^+ と HCO_3^- 、 CO_3^{2-} のイオンが存在するため、電解を用いた電解担持も可能である。

【0029】

前記触媒担持後、開閉弁 2 0 を開弁し、電解槽 1 内の電解液 1 1 を貯留タンク 1 6 へ移動し、該電解槽 1 の内部を常圧に降圧して空状態にし、触媒担持後の被処理部材 1 2、つまり触媒担体を回収可能にする。この状況は図 4 のようである。

また、貯留タンク 1 6 内へ移動した使用液は、常圧に降圧されて触媒担持溶液 3 1 と炭酸水に戻り、該炭酸水は水と二酸化炭素に分離し、このうち二酸化炭素はリターンパイプ 2 1 を介して再利用可能になり、また水は開閉弁 3 0 を開弁し下水道へ排水することで、触媒担持溶液 3 1 から触媒物質、つまりパラジウムが回収される。

【0 0 3 0】

このように、本発明は触媒担持に供した二酸化炭素と高価な触媒物質を回収し再利用できるから、この種の触媒担持を合理的かつ効率良く行なえ、その生産性を向上できる。

また、本発明は酸化皮膜形成装置をそのまま触媒担持に利用できるから、酸化皮膜形成装置を活用して、設備費の低減とその設置スペースのコンパクト化を図れる。

【0 0 3 1】

この後、前記回収した触媒担体を 3 0 0 ℃で 3 時間焼成し、硬質な触媒層を得た。

【産業上の利用可能性】

【0 0 3 2】

このように本発明の触媒担持法は、安価な素材で触媒担持溶液を作製でき、母材を侵食することなく安全かつ確実に、しかも高精度かつ効率良く触媒担持できるとともに、触媒担持に供した触媒物質や触媒溶液を回収し、それらの再利用を図れることで、アルマイト表面の触媒担持に好適である。

【図面の簡単な説明】

【0 0 3 3】

【図 1】 本発明に適用した陽極酸化皮膜形成装置を示す正面図である。

【図 2】 図 1 の装置を使用した触媒担持前の状況を示す正面図である。

【図 3】 図 1 の装置を使用した触媒担持中の状況を示す正面図である。

【図 4】 図 1 の装置を使用した触媒担持後の状況を示す正面図である。

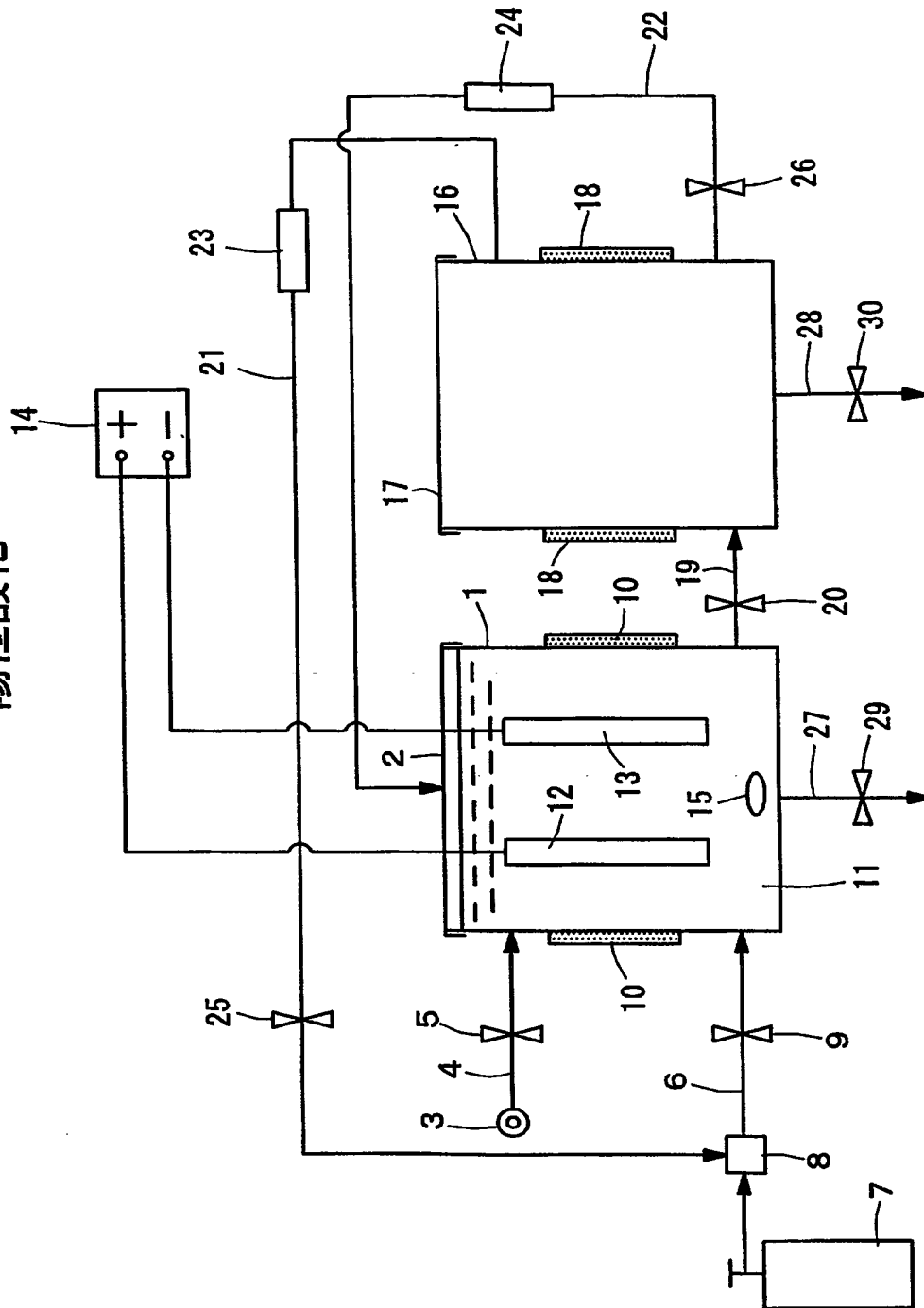
【符号の説明】

【0 0 3 4】

- | | |
|-----|--------|
| 1 2 | 被処理部材 |
| 3 1 | 触媒担持溶液 |
| 3 3 | 高圧炭酸水 |

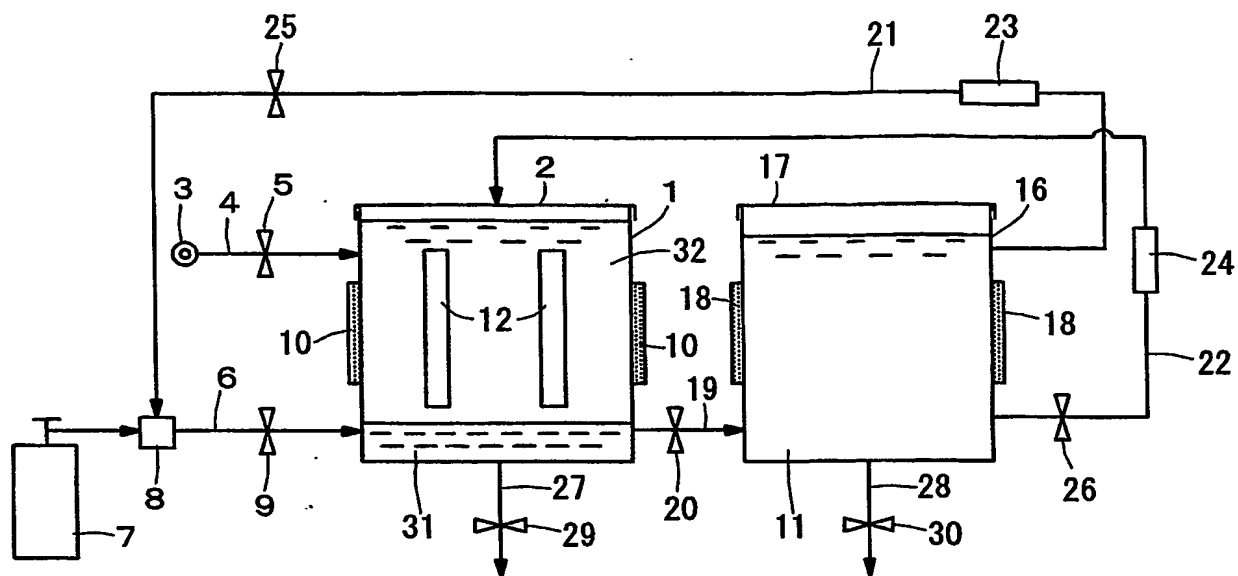
【書類名】 図面
【図 1】

陽極酸化



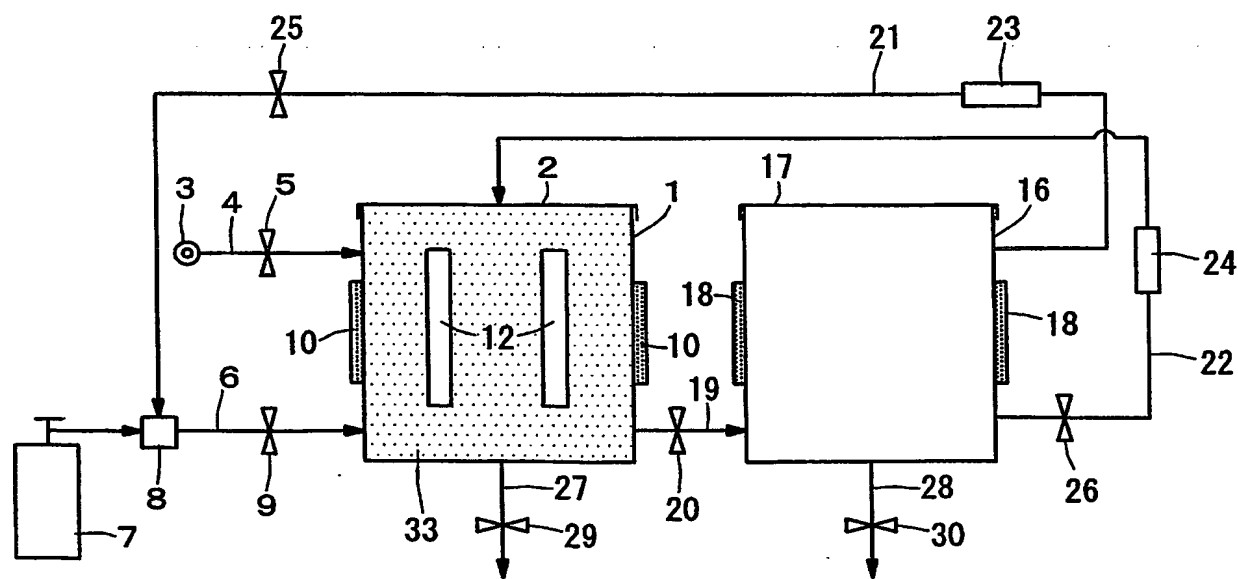
【図 2】

触媒担持前



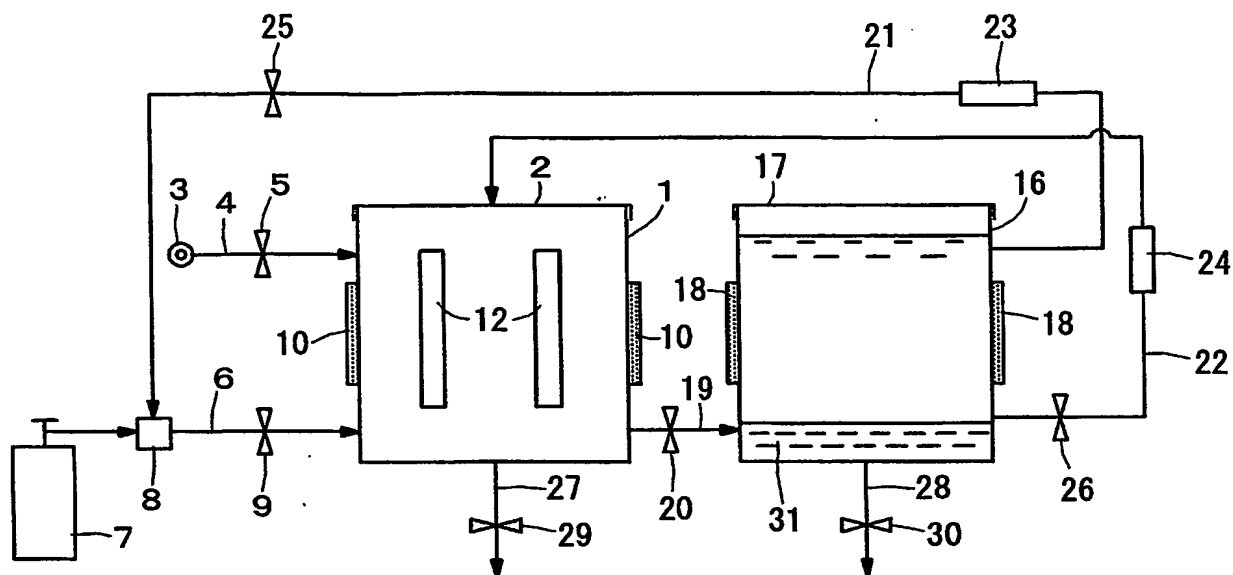
【図 3】

触媒担持中



【図 4】

触媒担持後



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 例えばアルマイト表面の触媒担持に好適で、安価な素材で触媒担持溶液を作製でき、母材を侵食することなく安全かつ確実に、しかも高精度かつ能率良く触媒担持できるとともに、触媒担持に供した触媒物質や触媒溶液を回収し、それらの再利用を図れる触媒の担持方法を提供すること。

【解決手段】 被処理部材 1 2 の酸化皮膜を触媒物質を含む触媒担持溶液 3 1 に接触させる。

前記酸化皮膜表面に触媒を担持させる触媒の担持方法であること。

前記触媒担持溶液 3 1 を、触媒物質を含む炭酸水で形成する。

前記触媒担持溶液 3 1 を、安価な素材である水に二酸化炭素を溶解して得られる炭酸水で作製し、これを容易かつ安価に作製する。

また、所定の酸性濃度に調製した炭酸水に触媒物質を安価かつ容易に溶解し、従来のように触媒物質を高価なアセトンやメタノール等の有機溶媒に溶解させる不合理を解消し、かつ前記炭酸水によって酸化皮膜の侵食を防止して、安全かつ確実に触媒担持できる。

【選択図】 図 3

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 3 9 3 3 5 6
受付番号	5 0 3 0 1 9 3 1 9 2 3
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 5 年 1 1 月 2 6 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成15年11月25日

特願 2003-393356

出願人履歴情報

識別番号

[500398289]

1. 変更年月日

2003年 9月 2日

[変更理由]

住所変更

住 所

埼玉県所沢市松が丘2-9-2

氏 名

吉田 英夫